

特願2002-056225

ページ： 1/

(B)20301140188

## 第1号証

(10)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-48582

(P2001-48582A)

(43)公開日 平成13年2月20日 (2001.2.20)

(61)Int. CL. 9  
C03C 10/12

既別記号

F I  
C03C 10/12

マーク (参考)  
4G062

審査請求 未請求 請求項の数2 O.L. (全7頁)

(21)出願番号 特願平11-219080

(71)出願人 000232249

(22)出願日 平成11年8月2日 (1999.8.2)

日本電気硝子株式会社

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号

(72)発明者

鴨谷 成俊

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電

気硝子株式会社内

(72)発明者

山田 富行

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電

気硝子株式会社内

(72)発明者

坂本 明彦

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電

気硝子株式会社内

最善質に據く

(54)【発明の名称】Li2O-Al2O3-SiO2系結晶化ガラス及び耐溶性ガラス

### (57)【要約】

【発明】A<sub>x</sub>O<sub>y</sub>、O<sub>z</sub>、使用量を削減しても、差異点と同  
等以上の物理性やガラス特性を有するLi<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
O<sub>z</sub>-SiO<sub>2</sub>系結晶化ガラスを提供する。

【解決手段】重量百分率でSiO<sub>2</sub> 6.0~7.5%、  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.7~2.7%、Li<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 8~5%、Mg  
O 0~0.9%、ZnO 0~0.9%、BaO  
0.2~6%、Na<sub>2</sub>O 0~8%、K<sub>2</sub>O 0~3  
%、TiO<sub>2</sub> 0~4%、ZrO<sub>2</sub> 1~4%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
0~4%、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.05~2%、MgO+  
ZnO 0~0.9%、Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O 0~4%の  
組成を有することを特徴とする。

特願2002-056225

ページ： 2/

(2)

特開2001-48582

2

溶融する必要がある。このためガラスバッチに添加される溶融剤には、高温溶融時に酸性ガスを多量に発生させることができるAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が使用されている。バッチ溶融において、原料中のAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は400~500°CでAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に酸化された後、1200~1800°Cで再びAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に還元され、酸性ガスを放出する。この酸性ガスがガラス中の特に活性ガラスを酸化することにより、泡の拡大、浮上起泡が起こり、泡が除去される。As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、この作用により、ガラスの精錬剤として広く使用されており、特に高価な精錬剤が必要なLi<sub>2</sub>O-A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系結晶化ガラスの精錬剤として非常に有効である。

【0005】またAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は精錬効果のみならず、結晶化促進の効果もあり、この種の結晶化ガラスにおいて所望の特性を得る上で必要な成分であることが分かっている。

【0006】ところがAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は活性性が強く、ガラスの製造工程やガラスの処理時に環境を汚染する可能性があり、使用量の削減が望まれている。しかしながら、単純にAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を削減すると、滑滑性や結晶性が低下するため、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>削減剤と同種の精錬性やメラス活性が得られない。

【0007】本発明の目的は、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>使用量を削減しても、従来品と同等以上の精錬性やガラス特性を有するLi<sub>2</sub>O-A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系結晶化ガラスと、その原ガラスであるLi<sub>2</sub>O-A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系結晶化ガラスを提供することである。

【0008】【課題を解決するための手段】本発明のLi<sub>2</sub>O-A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系結晶化ガラスは、重量百分率でSiO<sub>2</sub> 60~75%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 17~27%、Li<sub>2</sub>O 3~5%、MgO 0~0.9%、ZnO 0~0.9%、BaO 0.3~5%、Na<sub>2</sub>O 0~3%、K<sub>2</sub>O 0~3%、TiO<sub>2</sub> 0~4%、ZrO<sub>2</sub> 1~4%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0~1%、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.05~2%、MgO+ZnO 0~0.9%、Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O 0~4%の組成を有することを特徴とするLi<sub>2</sub>O-A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系結晶化ガラス。

【0009】また本発明のLi<sub>2</sub>O-A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系結晶化ガラスは、重量百分率でSiO<sub>2</sub> 60~75%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 17~27%、Li<sub>2</sub>O 3~5%、MgO 0~0.9%、ZnO 0~0.9%、BaO 0.3~5%、Na<sub>2</sub>O 0~3%、K<sub>2</sub>O 0~3%、TiO<sub>2</sub> 0~4%、ZrO<sub>2</sub> 1~4%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0~1%、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.05~2%、MgO+ZnO 0~0.9%、Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O 0~4%の組成を有することを特徴とする。

【0010】【作用】本発明のLi<sub>2</sub>O-A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系結晶化ガラスは、主結晶としてβ-石英固溶体又はβ-スボジュメン固溶体を析出する。これらの結晶が析出する

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量百分率でSiO<sub>2</sub> 60~75%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 17~27%、Li<sub>2</sub>O 3~5%、MgO 0~0.9%、ZnO 0~0.9%、BaO 0.3~5%、Na<sub>2</sub>O 0~3%、K<sub>2</sub>O 0~3%、TiO<sub>2</sub> 0~4%、ZrO<sub>2</sub> 1~4%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0~1%、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.05~2%、MgO+ZnO 0~0.9%、Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O 0~4%の組成を有することを特徴とするLi<sub>2</sub>O-A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系結晶化ガラス。

【請求項2】 重量百分率でSiO<sub>2</sub> 60~75%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 17~27%、Li<sub>2</sub>O 3~5%、MgO 0~0.9%、ZnO 0~0.9%、BaO 0.3~5%、Na<sub>2</sub>O 0~3%、K<sub>2</sub>O 0~3%、TiO<sub>2</sub> 0~4%、ZrO<sub>2</sub> 1~4%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0~1%、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.05~2%、MgO+ZnO 0~0.9%、Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O 0~4%の組成を有することを特徴とするLi<sub>2</sub>O-A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系結晶化ガラス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【適用上の利用分野】本発明は、Li<sub>2</sub>O-A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系結晶化ガラス及び結晶化ガラスにに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、石油ストーブ、薪ストーブ等の前面窓、カラーフィルタ、マイメージセンサー用基板等のハイテク製品用基板、電子部品焼成用セッター、電子レンジ用窓板、電磁調理用トクソプレート、防火ドア用窓ガラス等の材料として、Li<sub>2</sub>O-A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系結晶化ガラスが用いられている。例えば特公昭59-21049号公報、特公昭40-20182号公報、特開平1-308845号等には、主結晶としてβ-石英固溶体(Li<sub>2</sub>O-A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>)やβ-スボジュメン固溶体(Li<sub>2</sub>O-A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>)を析出してならLi<sub>2</sub>O-A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系結晶化ガラスが開示されている。

【0003】上記したLi<sub>2</sub>O-A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系結晶化ガラスは、熱膨脹係数が低く、機械的強度も高いため、優れた熱的特性を有している。また結晶化工程における熱処理条件を変更することによって析出結晶を変化させることができるために、同一組成の原ガラスから透明な結晶化ガラス(β-石英固溶体が析出)と白色不透明な結晶化ガラス(β-スボジュメン固溶体が析出)の両方を製造することが可能であり、用途に応じて使い分けることができる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、この種の結晶化ガラスを製造する場合、1400°Cを越える高温で

10

20

30

40

50

(1)

特開2001-48582

4

ことにより、 $-10 \sim 30 \times 10^{-7}$  /℃程度 (3.0~7.50℃) の低い熱膨脹係数を有し、複数の強度が高い結晶化ガラスとなる。なお主結晶として不安定なヨーク英田結晶体を析出させると透明な結晶化ガラスとなり、さらに高温で処理して安定なヨースボジュメン田結晶体に転移させると白色不透明な結晶化ガラスとなる。

【0011】本発明の結晶化ガラスは、 $A_{12}O_3$  の代替成分として  $Sb_2O_3$  を使用する。 $Sb_2O_3$  は、熔融雰囲気中 400℃付近で  $Sb_2O_3$  に酸化され、100.0℃以上の温度域で  $Sb_2O_3$  の酸化変化による化学反応により、多量の酸素ガスを放出する。この放出される酸素ガスが、ガラス中の蒸発泡に拡散して泡径を大きくし、浮上させて泡を除去するため、ガラスを清澄化することができる。また  $Sb_2O_3$  は、 $A_{12}O_3$  と同様に結晶化促進の効果があることでも本発明者等の調査により明らかになった。

【0012】ただし  $Sb_2O_3$  は、 $A_{12}O_3$  よりも不純物着色 (本発明では、 $TiO_2$  存在下での  $Fe_2O_3$  不純物着色) を起こしやすいため、単純に  $A_{12}O_3$  を  $Sb_2O_3$  で代替するだけではガラスの着色が起こる。本発明者等の検討の結果、アルカリ金属酸化物 ( $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ )、アルカリ土類酸化物 ( $MgO$ 、 $CaO$ 、 $BaO$ )、二価金属酸化物 ( $ZnO$ ) といったフランクス成分が減少すると、ガラスの粘度が下がり、不純物着色が低減されること、特に  $MgO$ 、 $ZnO$  のように、析出結晶であるヨーク英田結晶体やヨースボジュメン田結晶体に取り込まれる成分を減少させると、折山結晶量の低下によって、ガラス相中の不純物の濃縮が緩和され、不純物着色が大幅に抑制されることが分かった。そこで本発明では、 $A_{12}O_3$  を  $Sb_2O_3$  で代替すると同時に、 $MgO$  や  $ZnO$  の含有量を低減させることを特徴とする。

【0013】また  $Sb_2O_3$  の清澄効果及び結晶化促進効果は、 $A_{12}O_3$  と比べると小さい。 $Sb_2O_3$  含有量を増大させるとその効果は大きくなるが、前述の通り、 $Sb_2O_3$  は  $A_{12}O_3$  よりも不純物着色を増加させる作用が強いため、十分な効果が得られるまで  $Sb_2O_3$  の含有量を増やすことができない。そこで本発明者等はさらに検討を重ねた結果、 $BaO$  に  $Sb_2O_3$  の清澄効果を向上させる働きがあるため、二者を併用することによって  $Sb_2O_3$  からの酸素ガスが酸化に効果的に作用し、 $A_{12}O_3$  と同等の清澄効果が得られることが見いだした。これはヨークガラス、①水溶媒原料の溶解を促進し、清澄時間を見短せる、②ガラス融成の粘度を低下させて清澄ガラスの生成速度を高め、泡の拡大を遮る、という働きがあるためと考えられる。しかも  $BaO$  には、 $Sb_2O_3$  の清澄効果を向上させるという効果のみならず、粘性低下による結晶性向上効果を有していることから分かった。たとえば上述した  $BaO$  の効果については、 $MgO$ 、 $ZnO$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$  にも認められる。と

ころが、 $MgO$  や  $ZnO$  は不純物着色を強めるために、また  $Na_2O$ 、 $K_2O$ 、 $O$  は添加量に対する熱膨脹係数の増大が著しいために、これらの成分は結晶性や結晶化を向上させるのに十分な量を添加することができない。そこで本発明では、上記効果を得るための必歎成分として  $BaO$  を特定量含有することを特徴とする。

【0014】次に本発明において組成範囲を限定した理由を述べる。

【0015】 $SiO_2$  はガラスの骨格を形成するとともに結晶を構成する成分であり、その含有量は 6.0~7.5%、好ましくは 6.0~7.0% である。 $SiO_2$  が 6.0% より少ないと熱膨脹係数が大きくなりすぎ、7.5% より多いとガラス強度が困難になる。

【0016】 $Al_2O_3$  はガラスの骨格を形成するとともに結晶を構成する成分であり、その含有量は 1.7~2.7%、好ましくは 1.7~2.4% である。 $Al_2O_3$  が 1.7% より少ないと化学的耐久性が低下し、またガラスが失透し易くなる。一方、2.7% より多いとガラスの粘度が大きくなりすぎてガラス溶融が困難になる。

【0017】 $Li_2O$  は結晶構成成分であり、結晶性に大きな影響を与えるとともに、ガラスの粘度を低下させる働きがあり、その含有量は 8~6%、好ましくは 3.2~4.8% である。 $Li_2O$  が 3% より少ないとガラスの結晶性が弱くなり、熱膨脹係数が大きくなりすぎると透明結晶化ガラスの場合には結晶物が白濁し易くなり、白色結晶化ガラスの場合には白色度低下が起こりやすくなる。一方、5% より多いと結晶性が強くなりすぎ、ガラスが失透したり、不安定なヨーク英田結晶体が得られなくなつて結晶物が白濁し、透明結晶化ガラスを得ることができなくなる。

【0018】 $MgO$  および  $ZnO$  の含有量はそれぞれ 0~0.9%、好ましくはそれぞれ 0~0.7% である。 $MgO$  および  $ZnO$  がそれぞれ 0.9% より多いと結晶性が強くなり、析出結晶量が多くなって不純物着色が強くなりすぎる。

【0019】また  $MgO$  と  $ZnO$  の含有量は、0~0.9%、好ましくは 0~0.7% に制限される。これらの成分の含有量が 0.9% を超えると結晶量が増大し、不純物着色が著しく強くなる。なお同量まで比較すると、 $MgO$  は  $ZnO$  よりもモル数が大きく、不純物着色への影響が大きいため、より不純物着色を防止したい場合には、 $ZnO$  に比べて  $MgO$  の含有量を少なくすることが好ましい。

【0020】 $BaO$  は清澄性を高めたり、結晶性を強める効果があり、その含有量は 0.3~5%、好ましくは 0.5~4% である。 $BaO$  が 0.3% より少ないと清澄性が悪くなり、また結晶性が弱くなつて所望の特性を得ることができなくなる。一方、5% より多いと結晶の析出を阻害するため十分な結晶量が得られず、熱膨脹係数が大きくなりすぎる。さらに透明結晶化ガラスを得

(4)

る場合には結晶物が白濁し易くなる。

【0021】 $\text{Na}_2\text{O}$  及び  $\text{K}_2\text{O}$  の含有量はそれぞれ 0 ~ 3 %、好ましくはそれれ 0 ~ 2 %である。 $\text{Na}_2\text{O}$  及び  $\text{K}_2\text{O}$  がそれれ 8 %より多いと結晶性が弱くなつて十分な結晶量が得られず、また結晶度係数が大きくなりすぎる。さらに透明結晶化ガラスを得る場合には結晶物が白濁し易くなる。

【0022】また  $\text{Na}_2\text{O}$  及び  $\text{K}_2\text{O}$  の含有量は、0 ~ 4 %、好ましくは 0 ~ 3 %に制限される。これらの成分の含有量が 4 %を超えると結晶度係数が大きくなりすぎる。さらに透明結晶化ガラスを得る場合には結晶物が白濁し易くなる。

【0023】 $\text{TiO}_2$  は成形剤であり、その含有量は 0 ~ 4 %、好ましくは 0 ~ 3 %である。 $\text{TiO}_2$  が 4 %より多くなると不純物着色が著しくなる。

【0024】 $\text{ZrO}_2$  は成形剤であり、その含有量は 1 ~ 4 %、好ましくは 1 ~ 3.5 %である。 $\text{ZrO}_2$  が 1 %より少ないと結晶性が弱くなつて十分な結晶量が得られず、4 %より多いとガラス相融が困難になるとともに、ガラスの透過性が強くなる。

【0025】 $\text{P}_2\text{O}_5$  はガラスの結晶性を向上させるための成分であり、その含有量は 0 ~ 4 %、好ましくは 0 ~ 3 %である。 $\text{P}_2\text{O}_5$  が 4 %より多いと結晶度係数が大きくなりすぎる。また透明結晶化ガラスを得る場合には結晶物が白濁し易くなる。

【0026】 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  の含有量は 0.05 ~ 2 %、好ましくは 0.1 ~ 1.5 %である。 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  が 0.05 %より少ないと、清澄効果や結晶化促進効果を得ることができず、2 %を超えると不純物着色が著しくなる。

【0027】また本発明の結晶化ガラスにおいて、清澄性や結晶性に大きな影響を与える  $\text{BaO}$  と  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  は、重量比で  $\text{BaO}/\text{Sb}_2\text{O}_3$  の比が 0.2 ~ 1.0、特に 0.3 ~ 0.5 の範囲になるように調整することが好ましい。この値が 0.2 より小さく、十分な清澄効果や結晶化促進効果を得ることが難しくなり、逆に 1.0 を超えると結晶性が弱くなるため十分な結晶量が得られず、所望の特性を得ることが難しくなる。

【0028】同様に、清澄性や結晶性に大きな影響を与える  $\text{Li}_2\text{O}$  と  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  は、これらの含有量が 4 ~ 6 %、特に 4.2 ~ 5.4 %の範囲になるように調整することが好ましい。この値が 4 より小さくとガラスの結晶性が弱くなり、透明結晶化ガラスの白濁や白色結晶化ガラスの白色度低下が起こりやすくなる。逆に 6 %より大きくなると結晶性が強くなりすぎ、草安定な  $\beta$ -石英固体が得難くなつて結晶物が白濁し、透明結晶化ガラスを得ることが困難になる可能性がある。

【0029】さらに本発明の結晶化ガラスは、上記以外にも種々の成分を添加することが可能である。

【0030】例えば、清澄効果や結晶化促進効果により向上させるために  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  を 0.8 %まで、好ましくは

特開 2001-48582

6

0.8 %まで添加することが可能である。 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  は、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  より高温域で吸収を放出し、清澄剤として機能する。また  $\text{TiO}_2$  や  $\text{ZrO}_2$  とともに  $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  結晶品度を形成するため、結晶成形剤の機能も有している。しかし  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  や  $\text{BaO}$  に比べて不純物着色を起こしやすく、上記範囲を超えて添加すると着色が著しくなつて好ましくない。また清澄剤として  $\text{C}_1$  を添加することも可能であるが、1 %を超えると化学副反応が劣化して好ましくない。これら以外の清澄剤も添加可能であるが、その添加量は特性に悪影響を及ぼさない範囲に制限がある。なお清澄効果や結晶化促進効果を補完するため  $\text{As}_2\text{O}_3$  を 0.8 %程度まで添加することもできるが、その使用量は極力少なくするべきであり、できれば使用しないことが望ましい。

【0031】また  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等の着色剤を 0.1 %まで添加することもできる。

【0032】上記組成を有する本発明の  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  結晶化ガラスは以下のようにして製造することができる。

【0033】まず重量百分比で  $\text{SiO}_2$  60 ~ 75 %、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  1.7 ~ 2.7 %、 $\text{Li}_2\text{O}$  3 ~ 5 %、 $\text{MgO}$  0 ~ 0.9 %、 $\text{ZnO}$  0 ~ 0.8 %、 $\text{BaO}$  0.3 ~ 5 %、 $\text{Na}_2\text{O}$  0 ~ 3 %、 $\text{K}_2\text{O}$  0 ~ 3 %、 $\text{TiO}_2$  0 ~ 4 %、 $\text{ZrO}_2$  1 ~ 4 %、 $\text{P}_2\text{O}_5$  0 ~ 4 %、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0.05 ~ 2 %、 $\text{MgO}+\text{ZnO}$  0 ~ 0.9 %、 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$  0 ~ 4 %の組成を有するように原料を割合する。なお必要に応じてさらに  $\text{SnO}_2$ 、 $\text{C}_1$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等を添加してもよい。

【0034】次に調合したガラス原料を 1550 ~ 1750 ℃で 4 ~ 20 時間加熱した後、成形し、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  結晶化ガラスを得る。

【0035】続いてこの結晶化ガラスからなる成形体を 700 ℃ ~ 800 ℃で 1 ~ 4 時間保持して成形を行い、透明な結晶化ガラスとする場合は 800 ~ 950 ℃で 0.5 ~ 3 時間熱処理して  $\beta$ -石英固体を析出させる。また白色不透明な結晶化ガラスとする場合は成形後に 1050 ~ 1250 ℃で 0.5 ~ 2 時間熱処理して  $\beta$ -スボジエン固体を析出せばよい。

【0036】なお得られた結晶化ガラスは、切削、研磨、磨削加工等の後加工を施したり、表面に着色等を施して種々の用途に供される。

【0037】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明の  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  結晶化ガラスを説明する。

【0038】表 1、2 は本発明の実施例 (試料 No. 1 ~ 10) 及び比較例 (試料 No. 11, 12) を示している。なお試料 No. 11 は従来品である。

【0039】

特願2002-056225

ページ： 5/

(5)

特許2001-48582

3

【表1】

	成 分					
	1	2	3	4	5	6
SiO <sub>2</sub>	63.6	64.9	67.7	62.1	60.0	66.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.0	24.0	23.0	20.1	18.2	22.5
Li <sub>2</sub> O	4.4	4.5	4.1	3.9	4.3	4.0
MgO	-	1.8	0.8	0.8	0.1	0.4
ZnO	0.6	0.4	0.3	-	0.2	-
BaO	3.8	3.0	4.0	2.1	1.0	0.8
Na <sub>2</sub> O	0.5	0.5	-	0.7	0.8	-
K <sub>2</sub> O	0.6	0.6	-	0.7	0.4	0.3
TiO <sub>2</sub>	1.7	0.8	1.4	2.5	1.0	0.8
ZrO <sub>2</sub>	2.1	1.8	1.6	1.8	1.8	2.0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.9	0.9	1.0	-	1.0	1.5
Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.5	0.5	1.0	0.8	1.0	1.0
Al <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0.4	-	0.6	-	-
SiO <sub>2</sub>	-	-	0.4	0.3	0.1	-
Cl	-	0.9	0.1	-	0.9	0.1
MgO·2BaO	0.4	0.7	0.7	0.8	0.5	0.4
Na <sub>2</sub> O·K <sub>2</sub> O	Li	Ca	Ca	La	La	Ca

【0040】

【表2】

	成 分					
	7	8	9	10	11	12
SiO <sub>2</sub>	66.6	67.7	69.8	68.0	65.8	65.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.0	19.9	18.0	17.5	17.1	17.1
Li <sub>2</sub> O	4.5	4.5	4.3	4.5	4.2	4.3
MgO	-	0.4	0.3	0.3	0.5	0.5
ZnO	-	0.2	0.3	0.1	1.0	1.0
BaO	4.9	5.6	3.7	3.4	-	-
Na <sub>2</sub> O	0.4	0.5	0.6	0.6	0.5	0.5
K <sub>2</sub> O	0.2	0.5	-	0.2	0.8	0.3
TiO <sub>2</sub>	2.2	1.3	1.1	1.3	1.9	1.9
ZrO <sub>2</sub>	2.0	2.0	2.4	2.3	2.5	2.3
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.9	1.7	1.2	0.6	1.4	1.4
Ca <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.3	1.2	0.7	1.0	-	1.0
Al <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	-	1.0	-
SiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-
Cl	-	-	0.1	-	-	-
MgO·2BaO	0.0	1.5	0.8	0.7	1.5	1.5
Na <sub>2</sub> O·K <sub>2</sub> O	Li	Ca	Ca	La	La	Ca

【0041】各試料は次のようにして調製した。

【0042】まず各の組成を有するガラスとなるように各原料を酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩、硝酸塩等の形態で調合し、均一に混合した後、白金坩堝を用いて電気炉で1550～1600°Cで8～20時間溶解した。次いで溶融ガラスをカーボン定盤上に流しだし、ステンレスローラーを用いて5mmの厚さに成形し、さらに徐冷炉を用いて低温まで冷却した。このガラス成形体を電気炉に入れ、各々次に述べる2つのスケジュールで熱処理を行って結晶化した後、炉冷した。

【0043】(1) 成形: 780°C - 2時間 → 結晶成長: 900°C 3時間

(2) 成形: 780°C - 2時間 → 結晶成長: 1160°C - 1時間

なお昇温速度は、室温から該成形温度までを300°C/h、該成形温度から結晶成長温度までを100～200°C/hとした。

【0044】得られた各試料について、主結晶、外観、熱膨脹係数、結晶性、不純物着色及び滑り性について評価した。結果を表3、4に示す。なお表中の「β-Q」はβ-石英固溶体を、「β-S」はβ-スピネル固溶体をそれぞれ表している。

【0045】

【表3】

(6)

特開2001-48582

10

	成績表					
	1	2	3	4	5	6
スケジュール						
主結晶	5-0	5-0	5-0	5-0	5-0	5-0
外観	透明	透明	透明	透明	透明	透明
透明度	1	1	-1	-1	-2	-3
色調	透明	透明	透明	透明	透明	透明
結晶性	○	○	○	○	○	○
透明性	○	○	○	○	○	○
100g/200g	4	3	3	1	2	3

【0048】

【表4】

	成績表					
	7	8	9	10	11	12
スケジュール						
主結晶	5-0	5-0	5-0	5-0	5-0	5-0
外観	透明	透明	透明	透明	透明	透明
透明度	0	-4	-4	-2	-3	-4
色調	透明	透明	透明	透明	透明	透明
結晶性	○	○	○	○	○	×
透明性	○	○	○	○	○	×
100g/200g	1	1	8	8	1	12

【0047】その結果、スケジュール（1）の熱処理で得られた各試料は、主結晶として $\beta$ -石英固体を析出しておらず、無色透明の外観を呈し、30~750°Cにおける熱膨張係数が $4 \sim 1 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ であった。また、スケジュール（2）の熱処理で得られた各試料は、主結晶として $\beta$ -ースボジエソン固体を析出しておらず、白色不透明の外観を呈し、30~750°Cにおける熱膨張係数が $8 \sim 17 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ であった。また何れの試料も結晶性が良好で、不純物着色がなく、研磨性についても従来品（試料No. 11）と同等であった。

【0048】これに対して比較例であるNo. 12は、As, O, とSb, O, を半量に削減しただけのものであるため、滑潤性及び結晶性が不十分であり、また不純物着色が認められた。

【0049】なお主結晶はX線回折装置を用いて評価した。熱膨張係数は、結晶化ガラス試料を50mm×5mmの無垢体に加工し、30~750°Cの温度域での平均熱膨張係数を測定した。結晶性は、結晶性低下によるクラックや表面剥離等の異常が結晶化段階に認められるかどうかを評価し、異常がないものを「○」、異常が認められたものを「×」として表した。不純物着色については、結晶化ガラス試料を従来品（試料No. 11）と比較し、色が変わらないものを「○」、色が違うものを「×」で示した。滑潤性は、ガラス原料を1850~1850°Cで4~8時間熔融し、ロール成型して試料を作製した後、試料中の含ガスを計数し、100g当たりの泡数を算出した。

【0050】  
 【発明の効果】以上説明したように、本発明のL1: O-A1: O, -S1: O: 系結晶化ガラスは、As: O: を削減しても、従来品と同等以上の滑潤性及びガラス特性を有しており、石油ストーブ、薪ストーブ等の前面窓、カラーフィルターやイメージセンサー用基板等のハイテク製品用基板、電子部品使用用キャッター、電子エンジニア用基板、電磁調理器用トッププレート、防火戸用ガラス等の材料として好適である。

【0051】また本発明のL1: O-A1: O, -S1: O: 系結晶化ガラスを用いれば、上記した結晶化ガラスを容易に作製することが可能である。

特願 2002-056225

ページ： 7/E

(7)

特開 2001-48582

フロントページの様子

Fターム(参考) 4G062 A011 B001 B006 D006 D007  
D004 D001 D001 D002 D003  
D001 D002 D001 E003 E001  
E002 E003 E001 E002 E003  
F001 F002 F001 F001 F002  
E003 F001 F001 F002 F003  
F003 F001 F001 F001 F001  
F001 F001 F001 F001 G001  
G010 G001 G001 G001 G001  
H001 H003 H004 H007 H009  
H011 H013 H015 H017 H020  
J001 J003 J004 J005 J007  
J010 K001 K003 K005 K007  
K010 K001 K027 K008 K009  
K033 Q002 Q010

特願2002-056225

ページ： 1/

(B)20301140188



第2号証

# ガラスハンドブック

作 花 済 夫  
境 野 照 雄  
高 橋 克 明  
編 集

朝 倉 書 店

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.